

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/28930 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 246/00, 220/26, 236/22, 2/44 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07959 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 百田潤二 (MO-MODA, Junji) [JP/JP], 大谷俊明 (OTANI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
(22) 国際出願日: 2001 年 9 月 13 日 (13.09.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2000-299464 2000 年 9 月 29 日 (29.09.2000) JP (74) 代理人: 大島正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP). (81) 指定国 (国内): AU, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION COMPRISING PHOTOCHROMIC COMPOUND

(54) 発明の名称: フォトクロミック化合物を含有する硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition which comprises (A) a polyfunctional polymerizable monomer such as trimethylolpropane trimethacrylate, (B) a silyl monomer such as γ -methacryloyloxypropyl trimethoxysilane, (C) another radically polymerizable monomer and (D) a photochromic compound, wherein the contents of monomers (A), (B) and (C) based on the sum of them are 1 to 50 wt %, 0.5 to 20 wt %, and the balance, respectively, and wherein the photochromic compound (D) is contained in an amount of 0.0001 to 10 parts by weight relative to 100 parts by weight of the sum of monomers (A), (B) and (C); and a photochromic cured article prepared by curing the curable composition. The photochromic cured article exhibits high coloring density, fast fading and good photochromic characteristics, and is excellent in the adhesion with a hard coat applied thereon and in the handlability during mold release operation.

(57) 要約:

発色濃度が高く、退色速度が速く、良好なフォトクロミック特性を示し、さらにハードコートへの密着性に優れ、かつ離型時の操作性に優れるフォトクロミック硬化体。この硬化体は、(A) トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能重合性単量体、(B) γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシリルモノマー、(C) 他のラジカル重合性単量体および(D) フォトクロミック化合物からなる硬化性組成物を重合硬化させて得られる。各重合性単量体の含有率は、(A)、(B) および (C) の合計に基づき、(A) が 1~50 重量%であり、(B) が 0.5~20 重量%であり、残余が (C) である。また、(D) フォトクロミック化合物は、(A)、(B) および (C) の合計 100 重量部に対し 0.0001~10 重量部で含有される。



WO 02/28930 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フォトクロミック化合物を含有する硬化性組成物

5 技術分野

本発明はフォトクロミック化合物を含有する硬化性組成物およびその硬化体に関する。さらに詳しくは、眼鏡レンズ等に好適に使用されるフォトクロミック性硬化体を与える硬化性組成物および該硬化体に関する。

従来の技術

- 10 フォトクロミズムとは、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことであり、様々な用途に応用されている。

- 例えば、眼鏡レンズの分野においてもフォトクロミズムが応用されており、上記のような性質を有する各種フォトクロミック化合物を添加した重合性単量体を
15 硬化させることによりフォトクロミック性を有するプラスチックレンズが得られている。そして、フォトクロミック化合物としてもこのような用途に好適に使用できるフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等が見い出されている。

- しかしながら、これらフォトクロミック化合物を高分子中に分散させた場合には、溶媒にこれら化合物を溶解させた溶液の場合と比べて発色濃度が低くなったり発色速度および退色速度、特に退色速度が遅くなったりしてしまうため、フォ
20 トクロミック化合物が本来有する特性をそのまま生かしたフォトクロミック性硬化体は得られていない。

- 本発明者等は、上記のような現象は分子のサイズが大きいフォトクロミック化
25 合物において特に顕著であることから、このような現象が発現するのは溶液中に比べて高分子などのマトリックス中ではフォトクロミック化合物分子が自由に運動できる自由空間が圧倒的に小さいためと考え、このような問題のない硬化性組成物として、硬化体マトリックス中の自由空間が広い硬化性組成物を提案してい

る（特開 2001-301670 号公報参照）。該硬化性組成物においては、ラジカル重合性単量体として、通常使用される重合性単量体と、少なくとも 3 つの重合基を有する多官能重合性単量体とを組合せることにより所期の効果を得ることに成功している。

- 5 しかしながら、上記硬化性組成物においては、その硬化体表面に、現在プラスチックレンズで一般的に使用されている“縮合法によって硬化させるハードコート”を施した場合、ハードコートの密着性が低下するという問題が生じることが判明した。

発明の開示

- 10 本発明の目的は、発色濃度が高くかつ退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示ししかも基材と前述のハードコートとの密着性に優れたフォトクロミック性硬化体を与えることのできる硬化性組成物を提供することにある。

- 15 本発明の他の目的は、上記のごとき性能を備えかつ重合後にガラスモールド等の鑄型から該硬化体を取り出す際の離型性に優れた硬化性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記のごとき諸特性に優れたフォトクロミック性硬化性を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、

- 20 (A) 分子内に少なくとも 3 個の重合性基を有する多官能性ラジカル重合性単量体、

(B) シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成しうる基を有するラジカル重合性単量体、

- (C) 上記 (A) 成分および (B) 成分と異なる他のラジカル重合性単量体、
25 並びに

(D) フォトクロミック化合物

を含有してなり、上記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分は、これらの (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計を基準にして、それぞれ、1～5

0重量%、0.5~20重量%および30~98.5重量%で含有されそして上記(D)成分は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計100重量部当たり0.0001~10重量部で含有される、ことを特徴とする硬化性組成物によって達成される。

- 5 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、
本発明の硬化性組成物の硬化物としてのフォトリソミック性硬化体が提供される。

発明の好ましい実施の形態

- 本発明の硬化性組成物は、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなるラジカル重合性単量体並びに前記(D)成分であるフォトリソミック化合物
10 を含有してなる。

- 本発明の硬化性組成物においては、ラジカル重合性単量体の(A)成分として、分子内に少なくとも3個の重合性基を有する多官能ラジカル重合性単量体が使用される。このような多官能ラジカル重合性単量体を使用することにより、本発明の硬化性組成物を硬化して得られるフォトリソミック性硬化体は、発色濃度が極めて高く、退色速度が著しく速いものになる。
15

該多官能ラジカル重合性単量体としては、その分子内に重合性基を3個以上有する化合物であれば特に限定されず、公知の化合物が何ら制限なく使用できる。工業的な入手のしやすさから分子中に重合性基を3~6個有するものを使用するのが好ましい。なお、重合性基とは、ラジカル重合性を有する基を意味する。

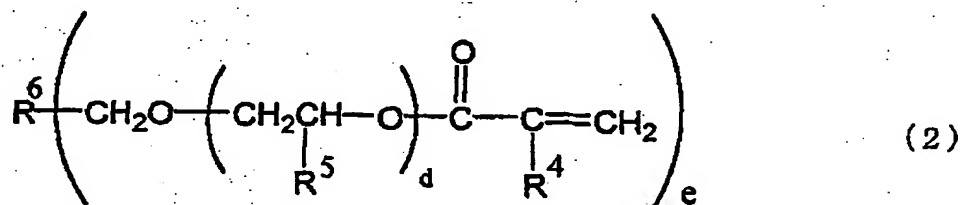
- 20 本発明の硬化性組成物においては、硬化体の硬度を高くしかつフォトリソミック性の退色速度を速くするという観点から、(A)成分である多官能重合性単量体としては、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上、特に65~130である多官能ラジカル重合性単量体を使用するのが好ましい。ここで、Lスケールロックウェル硬度とは、JIS-B7726に
25 従って測定される硬度を意味し、各重合性単量体(モノマー)の単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判断することができる。具体的には、後述する実施例に示すように、モノマーを重合させて厚さ2mmの硬化体を得、これを25℃の室内で1日保持した後にロックウ

エル硬度計を用いて、Lスケールロックウェル硬度を測定することにより容易に確認することができる。なお、上記測定試料となる硬化体においては、該硬化体を得るために仕込んだモノマーの90%以上が重合していればよい。重合率が90%以上であれば、硬化体のLスケールロックウェル硬度はほぼ一定の値として

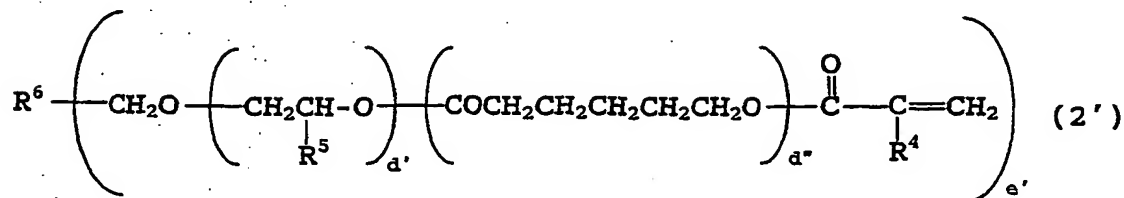
5 測定される。

本発明で (A) 成分として好適に使用できる多官能ラジカル重合性単量体としては、トリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、ヘキサアクリレート誘導体、トリイソシアネート誘導体、テトライソシアネート誘導体、トリオール誘導体、トリチオール誘導体、テトラチオール誘導体、トリエポキシ誘導体、トリウレタンメタアクリレート誘導体、テトラウレタンメタアクリレート誘導体、ヘキサウレタンメタアクリレート誘導体、トリビニル誘導体、テトラビニル誘導体、トリアリル誘導体等を挙げることができ、中でもメタクリロイル基またはアクリロイル基を有するものとしてトリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、ヘキサアクリレート誘導体、トリウレタンメタアクリレート誘導体、テトラウレタンメタアクリレート誘導体、ヘキサウレタンメタアクリレート誘導体等を挙げることができる。

さらにこれらの中でも、原料入手のし易さおよび硬化体硬度の調整のし易さの観点から、下記式(2)または(2'):



20



ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R^6 は3～6価の有機残基であり、 d 、 d' および d'' はそれぞれ独立に0～3の整数でありそして e および e' はそれぞれ独立に3～6の整数である、

- 5 で示される多官能ラジカル重合性単量体を使用するのが特に好ましい。

なお、一般に上記両化合物は分子量の異なるものの混合物で得られるため、上記 $d \sim d''$ は平均の値を示す。なお上記一般式の R^6 は3～6価の有機残基であり、具体的には、ポリオールから誘導される基、または3～6価の炭化水素基、エステル結合あるいはウレタン結合を含む有機基が挙げられる。

- 10 好適に使用できる前記式(2)または(2')で示される多官能ラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を挙げることができる。これら多官能ラジカル重合性単量体は2種以上一緒に使用してもよい。
- 15
- 20

- 25 本発明の硬化性組成物の全重合性単量体(すなわち、(A)、(B)および(C)成分の合計)に占める(A)成分の割合は、1～50重量%である必要がある。該割合が1重量%未満のときには、フォトクロミック特性の退色速度が十分に速くならず、また、50重量%を越えるときは、硬化体の強度が脆くなり、好ましくない。硬化体のフォトクロミック特性および強度の観点から、全重合性単量体中の(A)成分の量は好ましくは2～40重量%、特に好ましくは2～30

重量%である。

本発明の硬化性組成物で使用する重合性単量体は、(B)成分としてシラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体（以下、シリルモノマーと称す場合がある）を含有する必要がある。該シリルモノマーを含有することにより、本発明の硬化性組成物を硬化して得られるフ

5 ォトクロミック性硬化体と、縮合法によって硬化させるハードコートとの密着性が著しく向上する。シリルモノマーとしては、シラノール基（ $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ ）または加水分解によりシラノール基を生成する基と、ラジカル重合性基を有する化合物であれば、公知の化合物をなんら制限することなく使用できる。

10 当該加水分解によりシラノール基を生成する基を具体的に例示すると、アルコキシシリル基（ $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ；Rはアルキル基）、アリーロキシシリル基（ $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Ar}$ ；Arは置換されていてもよいアリール基）、ハロゲン化シリル基（ $\equiv \text{Si}-\text{X}$ ；Xはハロゲン原子）、シリルオキシシリル基（ジシロキサン結合； $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ ）等が挙げられる。

15 シラノール基の生成のしやすさ、合成や保存の容易さ、反応によりケイ素原子から脱離した基が硬化体の物性に与える影響の少なさ等から、これら加水分解によりシラノール基を生成する基のなかでもアルコキシシリル基またはシリルオキシシリル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルコキシル基を含むアルコキシシリル基であることがより好ましく、メトキシシリル基またはエトキシシリル基であることが最も好ましい。

20 ラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基および(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、(メタ)アクリロイルチオ基等の(メタ)アクリロイル基の誘導体基、ビニル基、アリル基、スチリル基等、公知のラジカル重合性基がなんら制限なく例示される。なおラジカル重合性基がビ

25 ニル基、アリル基またはスチリル基である場合には、当該ラジカル重合性基は置換基を有していてもよい。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基ならびに水

酸基が例示される。同じくラジカル重合性基が（メタ）アクリロイルアミノ基である場合には、当該基のアミド窒素原子には、（メタ）アクリロイル基および前記シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有する基に加えて、置換または非置換のアルキル基、アリール基、アリル基等の各種有機基が結合していてもよい。

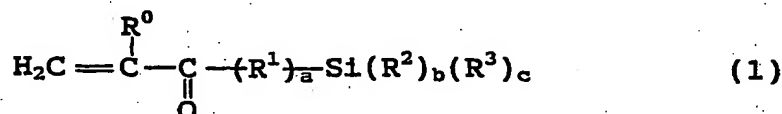
これらラジカル重合性基のなかでも、入手の容易さや重合性のよさから（メタ）アクリロイル基または（メタ）アクリロイルオキシ基であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基であることがより好ましい。

本発明で好適に使用できるシリルモノマーを具体的に例示すると、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、3-（N-アリルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、4-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、3-（3-アミノプロポキシ）-3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、ブテニルトリエトキシシラン、2-（クロロメチル）アリルトリメトキシシラン、ジエトキシビニルシラン、1, 3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン、ドコセニルトリエトキシシラン、O-（メタクリロキシエチル）-N-（トリエトキシシリルプロピル）ウレタン、N-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシエトキシトリメチルシラン、（メタクリロキシメチル）ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、1, 3-ビス（メタクリロキシ）-2-トリメチルシロキシプロパン、テトラキス（2-メタク

リロキシエトキシ) シラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニルメトキシシ
 ラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニ
 ルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジ
 メトキシシラン、O- (ビニロキシエチル) -N- (トリエトキシシリルプロピ
 5 ル) ウレタン、ビニロキシトリメチルシラン、ビニルフェニルジエトキシシラン、
 ビニルフェニルメチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルト
 リーtertブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロペノ
 キシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニ
 ルトリフェノキシシラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン等を挙
 10 げることができる。

これらシリルモノマーの中でも下記式 (1) で示されるシリル基を含有する単
 官能メタクリレート化合物は、その入手が容易であるばかりでなく硬化体の物性
 を低下させずにハードコート密着性を向上させる効果が高いので、(B) 成分と
 しては該化合物を用いるのが好適である。

15



ここで、R⁰は水素原子またはメチル基であり、R¹は炭素数1～20のアル
 キレン基であり、R²はアルキル基またはアルコキシ基であり、R³はアルコ
 20 キシ基であり、aは1であり、bは0～2の整数であり、cは1～3の整数
 である、ただしb+c=3であるものとする。

ハードコートとの密着性の点から、上記R¹で示されるアルキレン基は、例え
 ばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基のごとき炭素数1～4の
 アルキレン基が1～5個繰返された構造を有しているのが好ましく、中でもメチ
 25 レン基、エチレン基およびプロピレン基が最も好ましい。

また、同じ理由から、R²におけるアルキル基、およびアルコキシ基としては、
 それぞれ、例えばメチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基のごとき炭素
 数1～4のアルキル基、およびメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブ

トキシ基のごとき炭素数1～4のアルコキシ基であるのが好ましい。また、 R^3 におけるアルコキシ基としては、上記 R^2 におけるアルコキシ基と同じものが挙げられ、同様に炭素数1～4のアルコキシ基であるのが好ましい。

また、式中の a は1である。また、 R^2 の個数を表す b は0～2の整数であり、
5 好ましくは0～1の整数である。また、 R^3 の個数を表す c は1～3の整数であり、好ましくは2～3の整数である。なお、 b と c の合計は3である。

前記式(1)で表されるシリルモノマーを具体的に示せば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
10 (3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメト
15 キシシラン等を挙げることができる。

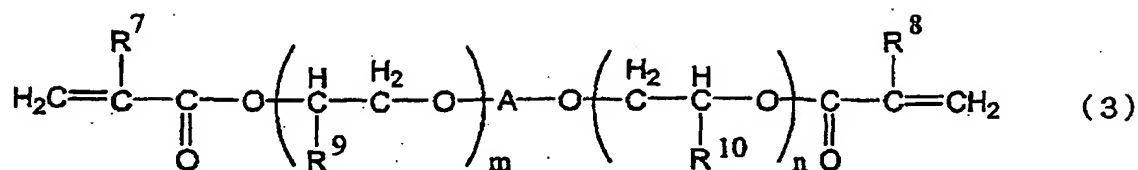
本発明の硬化性組成物で使用する全重合性単量体中に占めるシリルモノマーの配合割合は、0.5～20重量%である必要がある。該配合割合が0.5重量%未満のときには、得られる硬化体とハードコートとの密着性が悪くなり、また、
20 該配合割合が20重量%を越えるときは、重合時にガラスモールド等の鋳型を使用した場合における鋳型と硬化体との密着性が向上し、鋳型から硬化体を外すときの離型性が悪化したり他の物性が低下したりする。ハードコート密着性および離型性等のバランスの観点から、B成分の全重合性単量体中に対する配合割合は、好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～10重量%である。

本発明の硬化性組成物におけるラジカル重合性単量体は、(A)成分および
25 (B)成分以外のラジカル重合性単量体である(C)成分を含む。(C)成分としてのラジカル重合性単量体は、(A)成分および(B)成分以外のラジカル重合性単量体であれば特に限定されず、公知のものが何ら制限なく使用できる。得られる硬化体の硬度や耐熱性等の基本特性およびフォトクロミック特性が優れたも

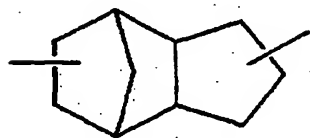
- のになるという観点から、(i) 単独重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上、好ましくは65～130である二官能重合性単量体（以下、単に「高硬度二官能モノマー」ともいう）、(ii) 分子中に少なくとも1個のラジカル重合性基と少なくとも1個のエポキシ基を有する重合性単量体（以下、単に「エポキシ系モノマー」ともいう）、(iii) 単独重合体のLスケールロックウェル硬度が40以下である重合性単量体（以下、単に「低硬度モノマー」ともいう）、(iv) 特定のアリルエーテル化合物またはアリルチオエーテル化合物からなる重合性単量体（以下、単に「アリル（チオ）エーテル系モノマー」ともいう）、および(v) 上記(i)～(iv)以外の重合性単量体（以下、単に「他モノマー」ともいう）からなる群より選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体を使用するのが好適である。(C) 成分の全重合性単量体中に対する配合割合は、30～98.5重量%であり、好ましくは50～97重量%であり、特に好ましくは60～96重量%である。

以下、これら各ラジカル重合性単量体について説明する。

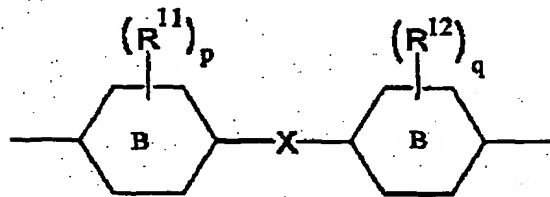
- 15 前記(i)の高硬度二官能モノマーは、得られる硬化体の硬度や耐熱性等の基本特性を良好にするという作用をする。該高硬度二官能モノマーとしては、上記条件を満足するものであれば特に限定されず、ジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ジビニル誘導体、ジアリル誘導体、ジシアノ誘導体、ジオール誘導体、ジチオール誘導体、ウレタンジメタクリレート誘導体、ウレタンジアクリレート誘導体、ジエポキシ誘導体等が使用できる。これらの中でも、成形性の容易さという理由から、メタクリロイル基またはアクリロイル基を有するものとしてジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ジビニル誘導体、ウレタンジメタクリレート誘導体、ウレタンジアクリレート誘導体等を使用するのが特に好ましい。
- 20
- 25 さらにこれらの中でも原料入手および硬度調節の容易さの観点から、下記式(3)または下記式(4)で示される二官能重合性単量体が特に好適である。



ここで、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であり、Aは直鎖状あるいは分岐状のアルキレン基、置換もしくは非置換のフェニレン基、下記式

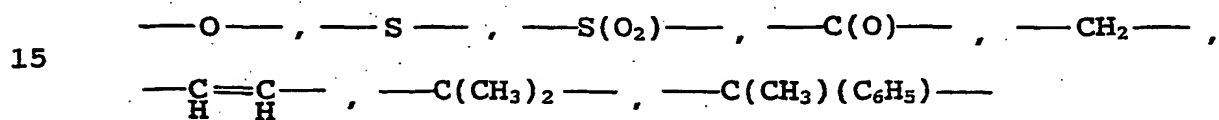


で示される基、または下記式

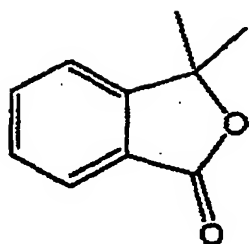


(式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、塩素原子、または臭素原子であり、pおよびqは、それぞれ独立に、0～4の整数であり、

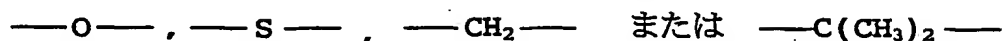
環Bは、ベンゼン環またはシクロヘキサン環であり、該環がベンゼン環であるときには、Xは、



または下記式

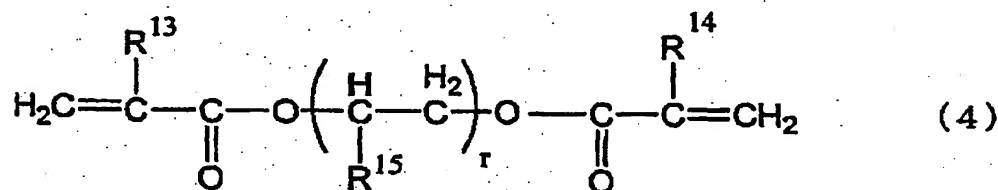


で示される基であり、前記環がシクロヘキサン環であるときには、Xは、



で示される基である。)

- 5 示される基であり、mおよびnはそれぞれ0～6の整数であり、m+nの平均は R^7 および R^8 がメチル基のときは、1～6、好ましくは2～6であり、 R^7 および R^8 が水素原子であるときは、1～3である。



- 10 ここで、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、 R^{15} は水素原子、メチル基またはエチル基であり、rは1～10の整数であり、該rは R^{13} および R^{14} がメチル基であるときは、1～10、好ましくは2～9の整数であり、 R^{13} および R^{14} が水素原子であるときは、1～3である。
- 15 上記式(3)にける各種記号で示される基は括弧書きで説明した通りであるが、Aで示される直鎖状あるいは分岐状のアルキレン基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ノニリレン基のごとき炭素数2～9のものが好ましい。また、Aで示されるフェニレン基の置換基としては、炭素数1～4のアルキル基例えばメチル基、エチル基、プロピル基、

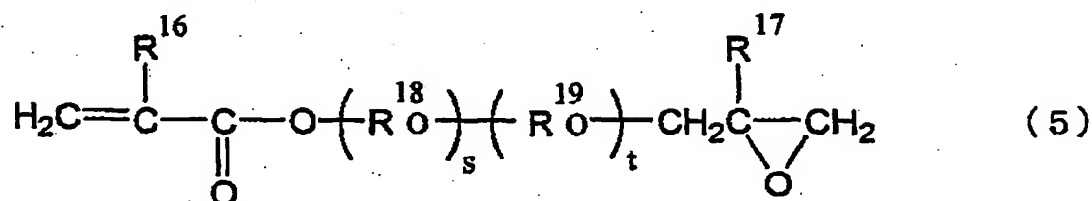
ブチル基等、塩素原子または臭素原子等が好ましい。

また、式(3)で示される二官能重合性単量体は、通常、 m および n の値が異なる分子の混合物の形で得られるため、前記式において m および n は、 $m+n$ の平均値で記載した。

- 5 式(3)で示される単量体としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。また、式(4)で示される単量体としては、例えば1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これら二官能重合性単量体は2
- 10
- 15 種以上一緒にして使用してもよい。

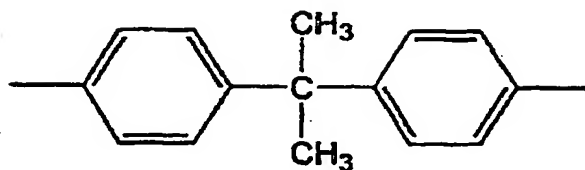
これら高硬度二官能モノマーの配合割合は、全ラジカル重合性単量体全体の重量を基準として30~90重量%、特に40~80重量%であるのが好適である。

- 前記(ii)のエポキシ系モノマーは、これを添加することによりフォトクロミック性の耐久性を向上させるという作用を有する。該エポキシ系モノマーとしては、下記式(5)
- 20



ここで、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素

数 1～4 のアルキレン基、または



で示される基であり、s および t は、それぞれ 0～20 の整数である。

で示される化合物を使用するのが好適である。

- 5 ここで、 R^{18} および R^{19} で示されるアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

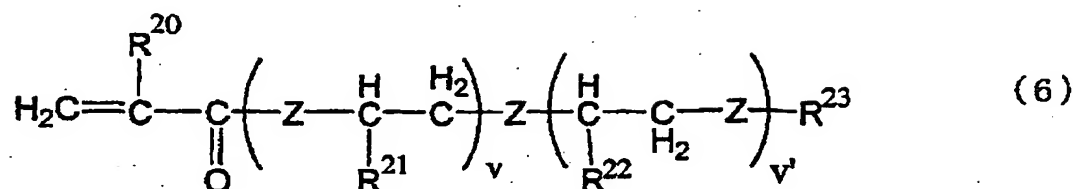
- 上記式 (5) で示される化合物のうち好適なものとしては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、
 10 ト、ビスフェノール A-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、平均分子
 15 量 540 のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。これらの中でもグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび平均分子量 540 のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタクリレートが特に好ましい。

- これらエポキシ系モノマーの配合割合は、全ラジカル重合性単量体全体の重量
 20 を基準として 0.01～30 重量%、特に 0.1～20 重量%であるのが好適である。

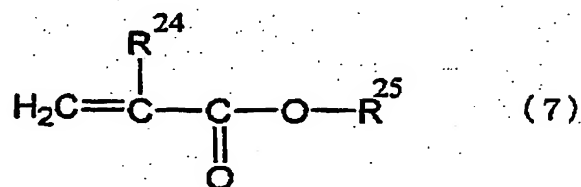
前記 (iii) の低硬度モノマーは、硬化体の強度およびフォトクロミック性の退色速度を向上させる作用を有する。該低硬度モノマーは、前記した (i) の高硬度二官能モノマーと併用するのが特に好ましい。

- 25 上記低硬度モノマーとしては、下記式 (6) または下記式 (7) で示される化

合物を使用するのが好適である。



- ここで、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R^{23} は、水素原子、炭素数1～25のアルキル基、アルコシアルキル基、アリール基、アシル基、末端にエポキシ基を有するアルキルオキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、ハロアルキル基またはオレイル基であり、Zは酸素原子または硫黄原子であり、 v および v' は0～70の整数である、ただし R^{20} がメチル基またはエチル基でありかつ R^{23} がメタクリロイル基およびアクリロイル基以外の基である場合は、 v および v' はそれぞれ4～70および0～70の整数であり、 R^{20} がメチル基またはエチル基でありかつ R^{23} がメタクリロイル基またはアクリロイル基である場合は、 v および v' はそれぞれ7～70および0～70の整数であり、 R^{20} が水素原子である場合は、 v および v' はそれぞれ4～70および0～70の整数である。



15

ここで、 R^{24} は水素原子またはメチル基であり、 R^{25} は、 R^{24} が水素原子であるときは、炭素数1～20のアルキル基であり、 R^{24} がメチル基であるときは、炭素数8～40のアルキル基である。

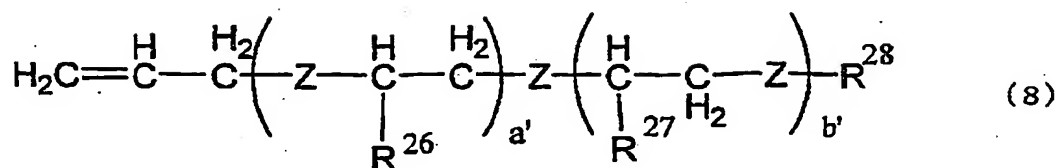
- 上記式(6)で示される化合物のうち好適なものを例示すれば、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、メチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、メチルエーテルポリエチレング

- リコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、メチルエーテルポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールメタクリレート、オクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、ノニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、メチルエーテルポリエチレンチオグリコールメタクリレート、パーフルオロヘプチルエチレングリコールメタクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；トリアルキレングリコールジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート等のポリアルキレングリコールジメタクリレート、テトラデカンアルキレングリコールジメタクリレート等のポリアルキレングリコールジメタクリレート等を挙げることができる。これらの中でも、メチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、メチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレートが特に好ましい。上記式（6）で表される化合物は、好ましくは360～2,000の平均分子量を有する。
- 5 10 15

- 上記式（7）で示される化合物のうち好適なものを例示すれば、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート等を挙げることができる。これらの中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。
- 20

これら低硬度モノマーの配合割合は、全ラジカル重合性単量体全体の重量を基準として0.1～20重量%、特に0.5～10重量%であるのが好適である。

- 前記（iv）のアリルエーテル系モノマーは、フォトクロミックの退色速度を向上させる作用を有する。なお、該アリルエーテル系モノマーとは、下記式（8）、
- 25



ここで、 R^{26} および R^{27} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であり、 R^{28} はアルキル基、アシル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基またはスチリル基であり、 Z は酸素原子または硫黄原子であり、 a' および b' はそれぞれ独立に0～20の整数であり、 $a' + b'$ の平均は3～20である。

で示されるアリル（チオ）エーテル化合物つまりアリルエーテル化合物またはアリルチオエーテル化合物を意味する。

上記式中の R^{26} および R^{27} におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基等の炭素数1～2のものが好ましい。また、 R^{28} におけるアルキル基としては、上記 R^{26} および R^{27} で示したものと同様のものが好ましい。さらに R^{28} におけるアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素数2～15のものが好ましい。

なお、上記式で示されるモノマーは通常分子量の異なる分子の混合物の形で得られる。このため、前記式（8）中、アルキレンオキサイドユニットの数を表す a' および b' は混合物全体の平均のユニット数で表し、このような表し方をした場合、該 a' および b' はそれぞれ独立に0～20であり、 $a' + b'$ の平均は3～20である。 a' および b' の一方が0のときはアルキレンオキサイドユニットは単独種を表し、 a' および b' が共に0以外のときは、異種のアルキレンオキサイドユニットがブロック単位で繰り返すアルキレンオキサイドユニットを表すことになる。

本発明において、発色濃度および退色速度に関し優れたフォトクロミック特性を得る観点からは、前記式（8）における R^{26} および R^{27} は、水素原子または炭素数1～2のアルキル基が特に好ましく、 R^{28} は、炭素数1～2のアルキル基または炭素数2～10のアシル基が特に好ましく、 a' および b' はそれぞれ

独立に0～10であり、 $a' + b'$ の平均は4～12であるのが特に好ましい。

- 本発明で好適に使用されるアリルエーテル系モノマーを具体的に例示すると、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールアリルエーテル、メタクリロキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メタクリロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、アクリロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ビニロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、スチロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレンチオグリコールアリルチオエーテル等を挙げることができる。アリルエーテル系モノマーは、好ましくは350～1,600の平均分子量を有している。なお、これらの化合物は単独でまたは数種組合せて使用してもよい。
- 15 これらアリルエーテル系モノマーの配合割合は、全ラジカル重合性単量体全体の重量を基準として、好ましくは0.01～30重量%、特に好ましくは0.1～20重量%であるのが好適である。

- 前記(v)の他モノマーとしては、例えばポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート等の二官能
- 20 (メタ)アクリレート；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、アリルジグリコールカーボネート等の多価アリル化合物；1,2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1,4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン
- 25 等の多価チオアクリル酸および多価チオメタクリル酸エステル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸ビフェニル等のアクリル酸およびメ

- タクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸およびチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、プロモスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物；
- 5 オレイルメタクリレート、ネロールメタクリレート、ゲラニオールメタクリレート、リナロールメタクリレート、ファルネソールメタクリレート等の分子中に不飽和結合を有する炭化水素鎖の炭素数が6～25の（メタ）アクリレート；ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィドなどのチオエーテル
- 10 メタクリレートなどの重合性単官能単量体等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組合せて用いたり、さらには前記二官能重合性単量体、低硬度モノマー、エポキシ系モノマー等と併用したりして、制限無く使用することができる。

- 上記他のラジカル重合性単量体（C）としては、特に、上記（i）成分、（ii）成分および（iii）成分の組合せ、その組合せとさらに上記（v）成分の組合せ、
- 15 または上記（i）成分、（ii）成分および（iv）成分の組合せあるいはその組合せとさらに上記（v）成分の組合せが好ましい。

- 本発明の硬化性組成物で（D）成分として使用されるフォトクロミック化合物としては、公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することができる。
- 20 例えば、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物をそれぞれ単独でまたは組合せて使用することができる。

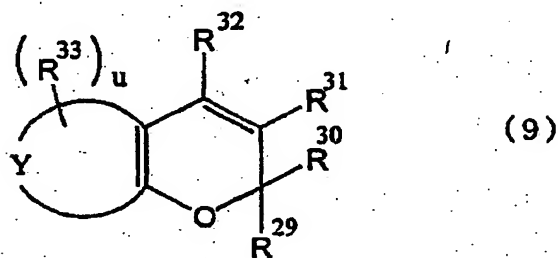
- 上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830公報、
- 25 PCT国際特許出願94/22850号明細書、PCT国際特許出願96/14596号明細書など記載されている化合物が好適に使用できる。

また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として本発明者等が新たに見出した化合物、すなわち特表平10-857943号、特開2000-2196

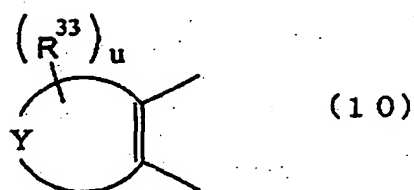
86号、特開2000-229973号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-344761号、特開2000-327676号、特開2000-347346号、特開2001-192378号、特願2000-619800号、特開2000-344762号、特開2001-011067号および特開2001-011066号公報に記載のフォトクロミック化合物)も好適に使用することができる。

これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいため特に好適に使用することができる。特に、これらクロメン化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、フォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のクロメン化合物に比べて特に大きいため好適に使用することができる。

本発明において好適に使用できるクロメン化合物としては例えば下記式(9)で示される化合物が挙げられる。

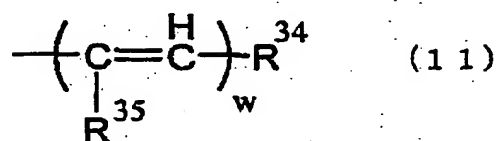


ここで、下記式(10)

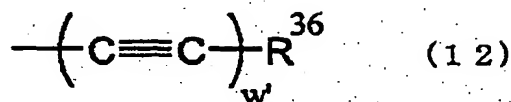


で示される基は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基であり、

- R^{31} 、 R^{32} および R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のアルキニル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とピラン環もしくは前記式(10)で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、または該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 u は0～6の整数であり、 R^{29} および R^{30} は、それぞれ独立に、下記式(11)



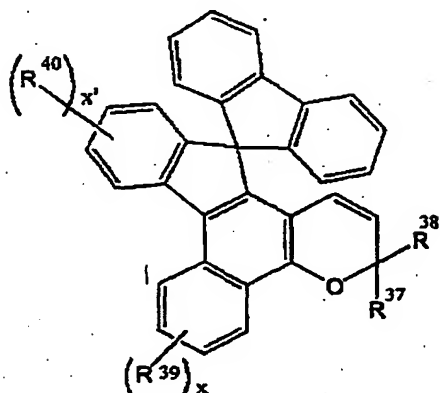
- 10 (ここで、 R^{34} は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 R^{35} は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 w は1～3の整数である。)で示される基、下記式(12)



- 15 (ここで、 R^{36} は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 w' は1～3の整数である。)で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、またはアルキル基であるか、または R^{29} と R^{30} とが一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよい。
- 20 なお、上記式(11)、上記式(12)、 R^{29} および R^{30} において説明した「置換アリール基または置換ヘテロアリール基」における「置換基」としては、 R^{31} ～ R^{33} と同義の置換基が適用される。

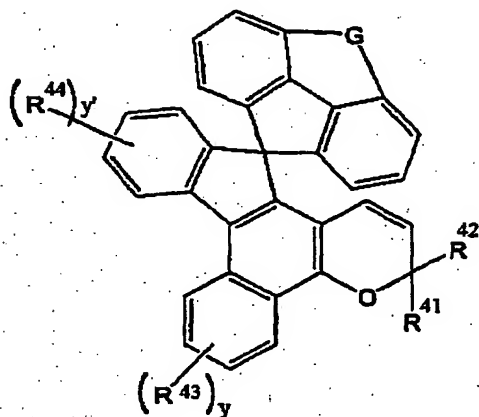
さらに好適なクロメン化合物としては、例えば下記式(13)～(19)で示

される化合物が挙げられる。



(13)

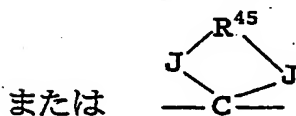
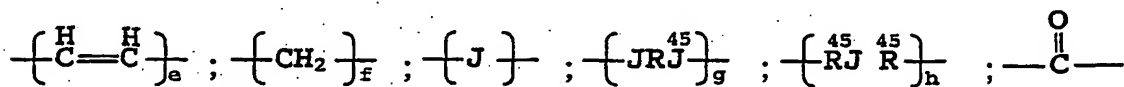
ここで、 R^{37} 、 R^{38} はそれぞれ前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、 R^{39} 、 R^{40} は前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} および R^{33} と同義であり、 x および x' はそれぞれ0~3の整数である。



(14)

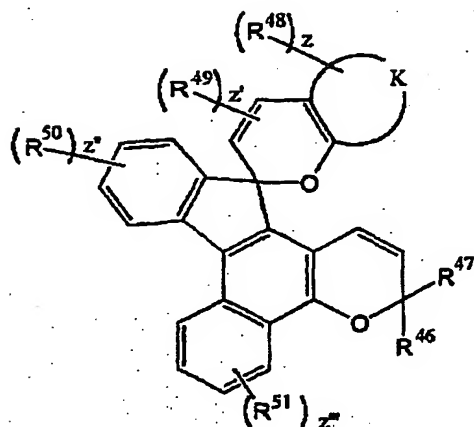
ここで、 R^{41} 、 R^{42} は前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、 R^{43} 、 R^{44} は前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} および R^{33} と同義であり、 $-G-$ は、下記式

10



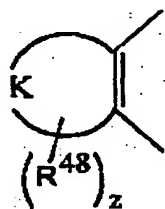
(式中、Jは、酸素原子または硫黄原子であり、 R^{45} は、炭素数1~6のアル

キレン基であり、 e 、 f 、 g および h は、いずれも1～4の整数である。)で示される基であり、 y および y' はそれぞれ0～3の整数である。

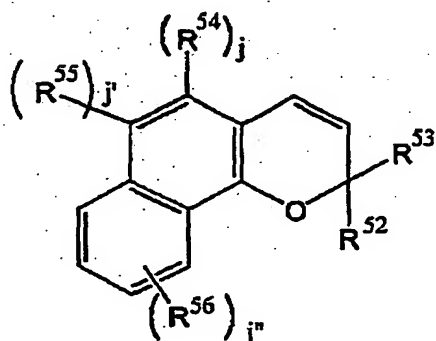


(15)

- ここで、 R^{46} 、 R^{47} は前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、
 5 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} および R^{51} は前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} および R^{33} と同義であり、下記式



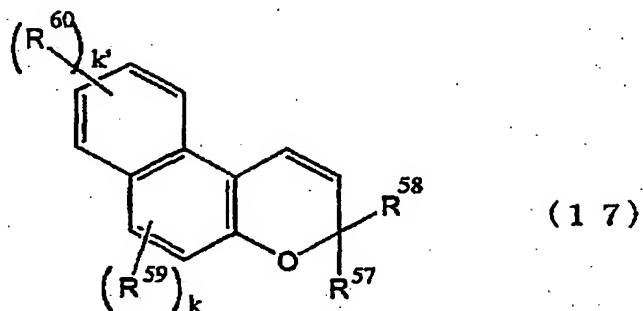
は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基であり、 z 、 z' 、 z'' および z''' は、それぞれ0～3の整数である。



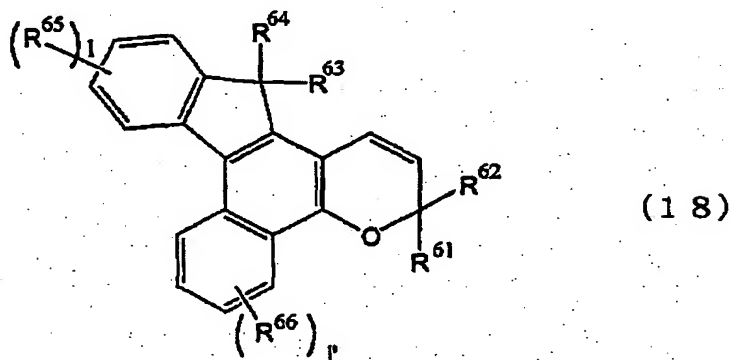
(16)

ここで、 R^{52} 、 R^{53} は前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、

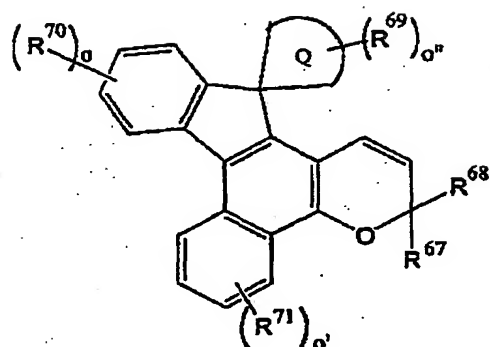
R^{54} 、 R^{55} 、および R^{56} は前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} と同義であり、 j 、 j' 、および j'' は、それぞれ0～3の整数である。



ここで、 R^{57} 、 R^{58} は前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、
 5 R^{59} および R^{60} は前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} および R^{33} と同義であり、
 k および k' は、それぞれ0～3の整数である。

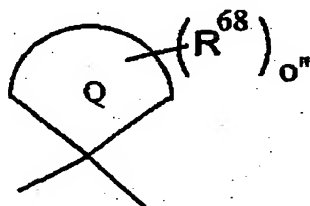


ここで、 R^{61} 、 R^{62} は前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、
 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は、前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} および R^{33}
 10 R^{33} と同義であり、 l および l' は、それぞれ0～3の整数である。



(19)

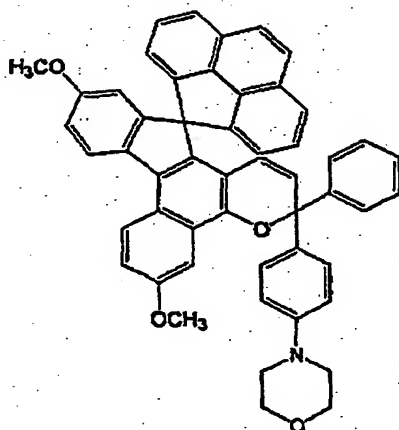
ここで、 R^{67} 、 R^{68} は前記式(9)で述べた R^{29} および R^{30} と同義であり、 R^{69} 、 R^{70} および R^{71} は、前記式(9)で述べた R^{31} 、 R^{32} および R^{33} と同義であり、



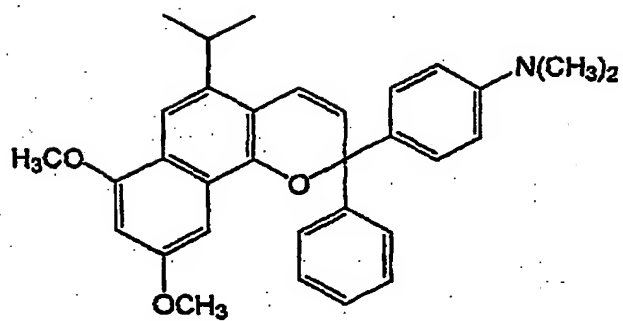
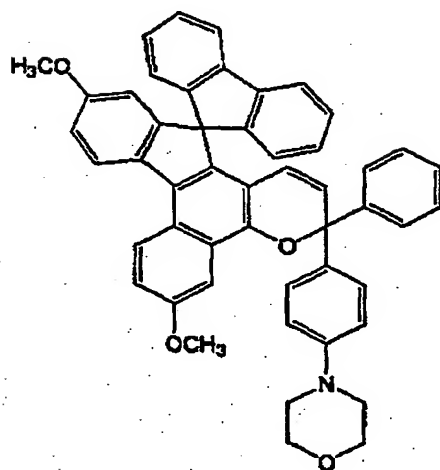
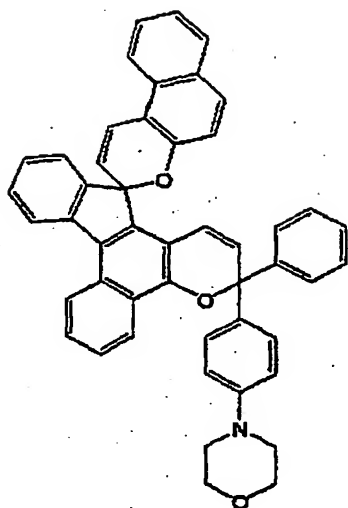
5

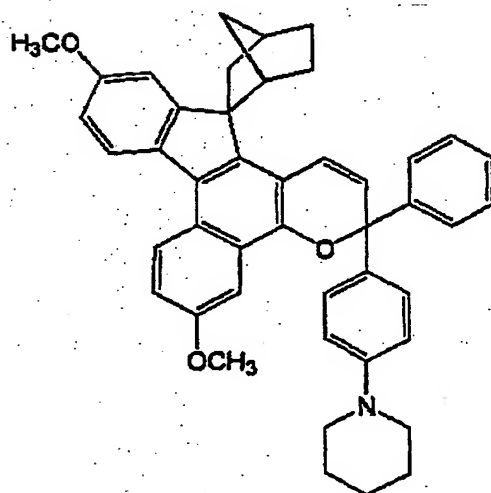
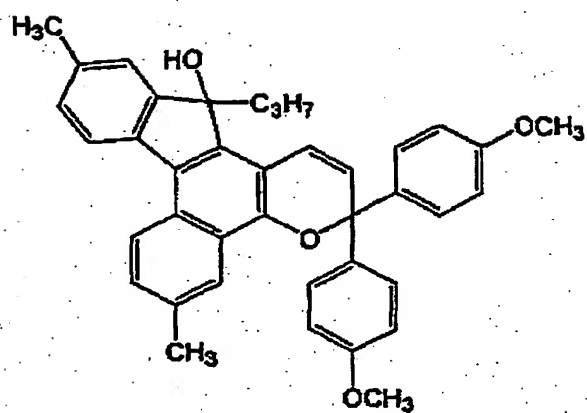
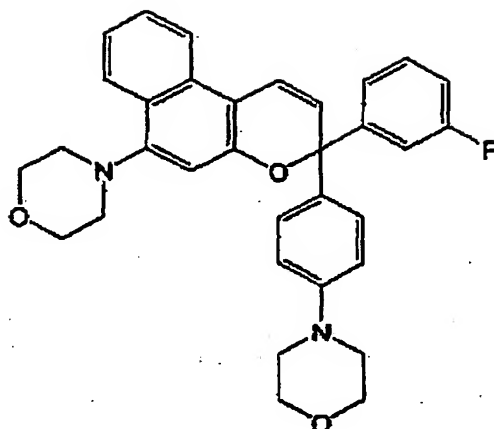
は、少なくとも1つの置換基を有してもよい脂肪族炭化水素環であり、 o 、 o' 、および o'' は、それぞれ0~3の整数である。

さらに好ましい本発明のクロメン化合物としては、例えば下記構造のクロメン化合物を挙げることができる。



10





本発明の硬化性組成物において、フォトクロミック化合物の配合量は、全ラジカル重合性単量体 100 部に対して、0.0001~10 重量部、好ましくは 0.001~5 重量部、さらに好ましくは 0.001~1 重量部の範囲である。フォトクロミック化合物の配合量が 0.0001 重量部以下では発色濃度が低くなることがあり、10 重量部以上では重合性単量体に十分に溶解しないため不均一となり、発色濃度のむらが生じることがある。

本発明の硬化性組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、さらに界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加してもよい。

10 添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できる。重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン正解面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単一鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2 種以上を一緒に使用してもよい。界面活性剤の添加量は、全重合性単量体 100 重量部に対し、0.1~20 重量部の範囲が好ましい。

15
20
25

また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、

- ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を一緒に使用してもよい。さらにこれらの
- 5 非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用してもよい。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、全重合性単量体100重量部に対し、0.001～1重量部の範囲が好ましい。

- 本発明の硬化性組成物の調製方法は特に限定されず、所定量の各成分を秤取り
- 10 混合することにより行うことができる。なお、各成分の添加順序は特に限定されず全ての成分を同時に添加してもよいし、モノマー成分のみをあらかじめ混合し、後で、例えば後述のごとく重合させる直前にフォトクロミック化合物や他の添加剤を添加混合してもよい。なお、後述するように重合に際しては、必要に応じて重合開始剤をさらに添加することもある。

- 15 上記のようにして調製された本発明の硬化性組成物は、重合硬化させることにより、眼鏡レンズ等として好適に使用できる本発明のフォトクロミック性硬化体を与える。

- 本発明の硬化性組成物を硬化させて本発明のフォトクロミック性硬化体を得る方法は特に限定的でなく、用いるモノマーの種類に応じた公知の重合方法を採用
- 20 することができる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、または紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。

- 重合方法も特に限定されない。フォトクロミックレンズ等の光学材料として用いる場合には、注型重合を行うのが好適である。以下、代表的な注型重合方法に
- 25 ついてさらに詳しく説明する。

該方法では、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を添加した本発明の硬化性組成物を注入し、空気炉中で加熱して重合硬化させた後、取り出すことによって行われる。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できる。代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記本発明の硬化性組成物の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全重合性単量体100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で用いるのが好適である。

重合条件のうち、特に温度は得られる樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類に影響を受けるので、一概には限定できないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させるいわゆるテーパー型の2段重合を行うのが好適である。

重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、あらかじめこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、例えば2~40時間で重合が完了するように条件を選ぶのが好ましい。

また紫外線を用いた公知の光重合によっても同様に注型重合が実施できる。この際には、光重合開始剤として、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アセトフェノン4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル

ー１－フェニルプロパンー１－オン、ベンジルメチルケタール、１－（４－イソプロピルフェニル）ー２－ヒドロキシー２－メチルプロパンー１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－イソプロピルチオオキサントン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、全単量体１００重量部に対して０．００

５ １～５重量部の範囲で用いるのが好ましい。

上記のような方法で得られた本発明の硬化体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。すなわち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤（所謂、縮合法によって硬化させるハードコート剤）や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および２次処理を施すことも可能である。

本発明のフォトリソミック性硬化体は、前記成形において鋳型から取り外す際の離型性がよく、しかも上記の縮合法によって硬化させるハードコート剤を施用したときのコート膜との密着性が良好である。ここで、上記ハードコート剤とは、硬化体の耐傷つき性を向上させる目的で汎用されているものであり、例えば（株）トクヤマより発売されているＴＳ５６（商品名）が挙げられる。

本発明における硬化体の表面に前記ハードコートを付与する方法は特に制限されず、一般に公知の方法に準じてゾルを主成分とするコート液を該硬化体の表面に塗布する方法が採用される。例えば硬化体をコート液中に浸漬して塗布する方法、コート液を硬化体の表面にスプレー、ハケ、ローラー等で塗布する方法が採用される。塗布を行った後、乾燥空気あるいは空気中で風乾して通常加熱処理することによって硬化し皮膜が形成される。加熱温度は硬化体の種類によって異なるが、５０℃以上好ましくは６０℃以上ないしは該硬化体が熱変形を生じない温度、例えば１５０℃以下が好適である。硬化温度は１３０℃で１～２時間、７０～８０℃で３～４時間が一応の目安になる。またさらに硬化体との密着性を向上させるため、水酸化ナトリウム水溶液、重クロム酸カリウム／硫酸溶液等による

試薬処理、プラズマ等による放電処理等の前処理を行うことが、好適である。

実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- 5 以下の例で使用した化合物は下記の通りである。

(1) 多官能ラジカル重合性単量体 (A成分)

- 以下に使用した化合物の略号と名称を示す。なお、括弧内に「ホモ-HL」として、各化合物(モノマー)を注型重合して単独重合したときに得られる硬化体のLスケールでのロックウエル硬度を示した。測定方法は、硬化体を25℃の室内で1日保持した後、明石ロックウエル硬度計(形式:AR-10)を用いて、硬化体のLスケールロックウエル硬度を測定した。
- 10 TMM:ペンタエリスリトールトリメタクリレート。

TMPT:トリメチロールプロパントリメタクリレート(ホモ-HL=122)、
PETMA:ペンタエリスリトールテトラメタクリレート(ホモ-HL=122)、

- 15 TMM:ペンタエリスリトールトリメタクリレート。

(2) シリルモノマー (B成分)

TMSiMA:γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
DMSiMA:γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン。

(3) A成分およびB成分以外のラジカル重合性単量体 (C成分)

- 20 4G:テトラエチレングリコールジメタクリレート(ホモ-HL=90)、
9GDA:平均分子量532のポリエチレングリコールジアクリレート(ホモ-HL<20)、
MePEGMA(475):平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート(ホモ-HL<20)、
25 ALMePEG(550):平均分子量550のメトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、
BPE:2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン(ホモ-HL=110)、

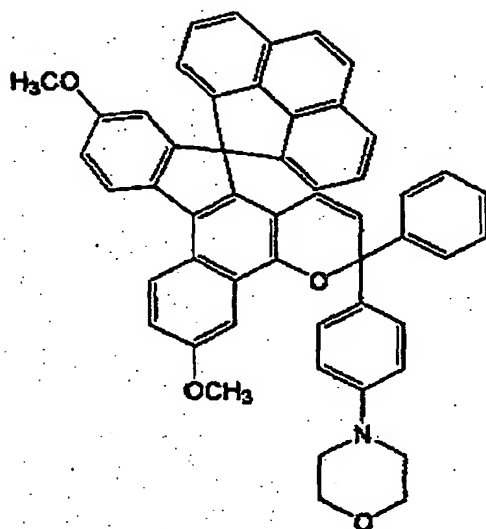
GMA : グリシジルメタアクリレート (ホモ-HL=80)、

α MS : α メチルスチレン (ホモ-HL<40)、

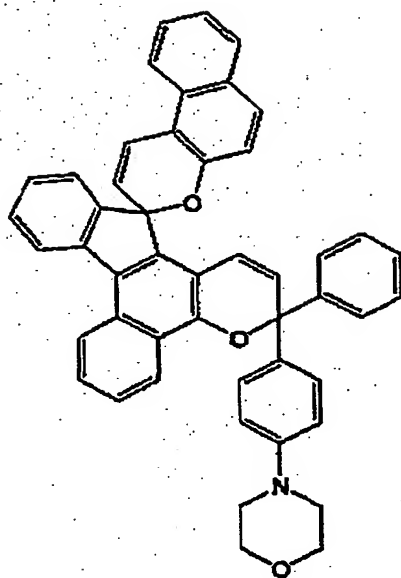
MSD : α メチルスチレンダイマー (単独重合せず)。

(4) フォトクロミック化合物

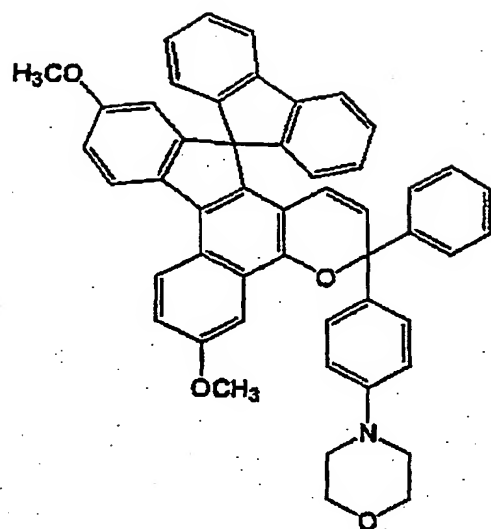
5 クロメン1



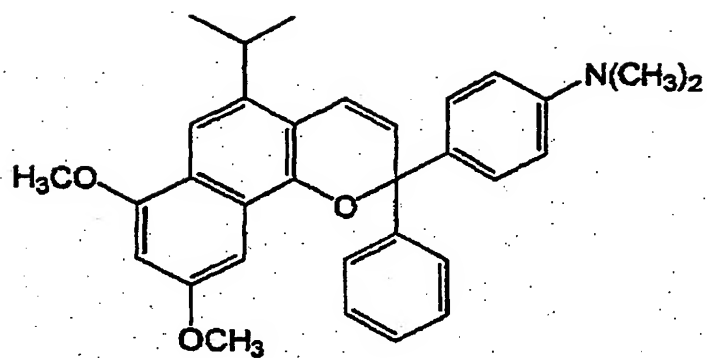
クロメン2



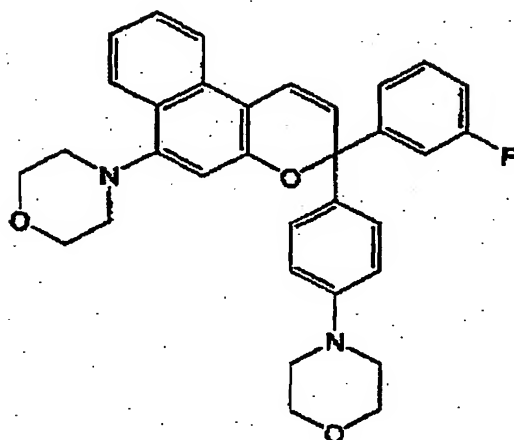
クロメン 3



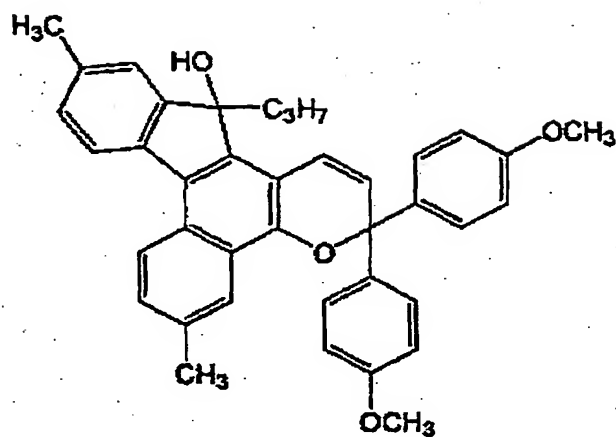
クロメン 4



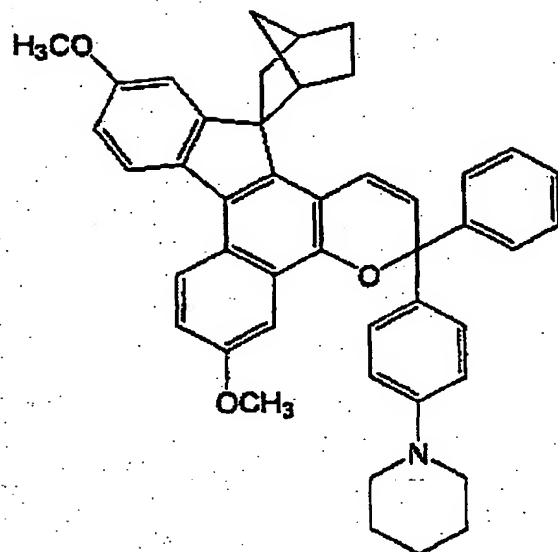
5 クロメン 5



クロメン 6



クロメン 7



5

(5) 重合開始剤

ND : t-ブチルパーオキシネオデカネート (商品名 : パーブチルND、日本油脂 (株) 社製) 、

オクタO : 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサ

10 ノエート (商品名 : パーオクタO、日本油脂 (株) 社製) 。

(6) ハードコート液

TS56H（（株）トクヤマ製）。

実施例 1

トリメチロールプロパントリメタクリレート20重量部、 γ -メタクリロイル
オキシプロピルトリメトキシシラン5重量部、2, 2-ビス（4-メタクリロイ
5 ルオキシエトキシフェニル）プロパン25重量部、テトラエチレングリコールジ
メタクリレート30重量部、平均分子量532のポリエチレングリコールジアク
リレート3重量部、グリシジルメタクリレート10重量部、 α メチルスチレン6
重量部および α メチルスチレンダイマーを1重量部からなる重合性単量体100
重量部に、クロメン1を0.03重量部、重合開始剤としてパーブチルNDを1
10 重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共
重合体からなるガスケットで構成された鑄型の中に注入し、注型重合を行った。
重合は空気炉を用い、30℃～90℃まで18時間かけ徐々に温度を上げていき、
90℃で2時間保持した。重合終了後、重合体を鑄型のガラス型から取り外した。

この時の離型性を、評価したところ評価は○であった。なお、詳細は重合体が
15 破損することなくしかも容易にきれいに離型されたものに（○）、重合体は何ら
かの破損を受けしかも離型が難しかったものを（×）として判定した。

さらに、得られた重合体をアセトンで洗浄して十分に風乾し、清澄な状態とし
た後、1.0%NaOH水溶液に10分浸漬し、十分に水洗して再び風乾した。上
記処理した重合体をTS56Hハードコート液に浸し、30mm/分で引き上げ
20 た後、60℃で15分予備乾燥後130℃で2時間加熱硬化して、ハードコート
を該重合体表面に施した。

得られた重合体（厚み2mm）を試料とし、これに、浜松ホトニクス製のキセ
ノンランプL-2480（300W）SHL-100をエアロマスフィルター（
コーニング社製）を介して20℃±1℃、重合体表面でのピーム強度365n
25 m=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して
発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック特
性は次の方法で評価した。

① 最大吸収波長（ λ_{max} ）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マ

ルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000)により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

- ② 発色濃度 $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$: 前記最大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度 $\{\varepsilon(120)\}$ と上記 $\varepsilon(0)$ との差。この値が
5 高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

③ 退色速度 $[t_{1/2}(\text{min.})]$: 120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

- ④ 耐久性 (%) = $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$: 光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた重合体(試料)をスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により20.0時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{200}) を測定し、 $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$ の値を残存率 (%) とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。
10
15

さらに、以下の項目のハードコート特性を評価した。

- ⑤ 密着性試験 : 先端が鋭利なカッターナイフで試料の表面に1mm×1mmのマスを100個つけた後、市販のセロテープを貼り付けて、次いで素早く剥がした時のコート膜の剥がれ状態により剥がれの全くないものを○、一部剥がれたものを△、全部剥がれたものを×と表示した。
20

- ⑥ 耐擦傷性試験 : 福田機械工業株式会社製の耐擦傷性試験器に#0000のスチールウールを取り付け、1kgの加重下で試料表面を10往復させた後の表面の傷つき度合いを目視により観察し、全く傷つかなかった状態をA、そしてポリアリルジエチレングリコールカーボネート生地の非常に傷つきやすい状態をEとして、A~Eの5段階で評価した。
25

その結果、 λ_{max} : 610nm、発色濃度 : 0.75、退色速度 : 1.2分、耐久性 : 72%、密着性 : ○、耐擦傷性 : Bであった。

実施例 2 ～ 20

表 1 に示したようなラジカル重合性単量体組成、クロメン化合物、その他添加剤を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック硬化体を得、その特性を評価した。

表 1

実施例No	A成分 (重量部)	B成分 (重量部)	C成分 (重量部)	重合開始剤 (重量部)	クロメン化合物 (重量部)
1	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
2	TMPT 20	TMSiMA 1	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/27/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
3	TMPT 20	TMSiMA 10	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/18/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
4	TMPT 20	TMSiMA 20	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/8/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
5	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/9GA/GMA/ α MS/MSD 25/30/3/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
6	TMPT 20	DMSiMA 5	BPE/4G/9GA/GMA/ α MS/MSD 25/30/3/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
7	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/ALMePEG(550)/GMA/ α MS/MSD 25/30/2/10/5/3	ND/オクソ 0.7/0.1	クロメン1 0.03
8	PETMA 20	TMSiMA 5	4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 47/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
9	TMM 20	TMSiMA 5	4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 47/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
10	TMPT 5	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/38/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
11	TMPT 30	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/13/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
12	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン1/クロメン5 0.03/0.02
13	TMPT 20	DMSiMA 0.5	BPE/4G/9GA/GMA/ α MS/MSD 25/34.5/3/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
14	TMPT 20	DMSiMA 10	BPE/4G/9GA/GMA/ α MS/MSD 25/25/3/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
15	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン2 0.03
16	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン3 0.03
17	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン4 0.03
18	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン5 0.03
19	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン6 0.03
20	TMPT 20	TMSiMA 5	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/23/10/10/6/1	ND 1	クロメン7 0.03

その結果をまとめて表2に示す。

表 2

実施例No	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)	密着性	耐擦傷性	離型性
1	610	0.75	1.2	72	○	B	○
2	610	0.78	1.2	72	○	B	○
3	610	0.72	1.2	72	○	B	○
4	610	0.7	1.3	72	○	B	○
5	610	0.8	1.2	72	○	B	○
6	610	0.8	1.2	72	○	B	○
7	610	0.65	1.3	72	○	B	○
8	610	0.7	1.4	72	○	B	○
9	610	0.7	1.1	72	○	B	○
10	610	0.65	1.5	73	○	B	○
11	610	0.8	1	72	○	B	○
12	484 600	0.7 0.7	1.3 1.2	70 72	○	B	○
13	610	0.75	1.2	72	○	B	○
14	610	0.75	1.2	72	○	B	○
15	580	0.78	1.6	65	○	B	○
16	600	0.7	1.8	70	○	B	○
17	588	0.7	3	60	○	B	○
18	474	0.8	1.3	70	○	B	○
19	576	0.7	1.8	65	○	B	○
20	570	0.9	1	74	○	B	○

比較例 1～18

- さらに、比較のために、表 3 に示したような重合性単量体組成、クロメン化合物を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック硬化体を得、その特性を評価した。

表 3

比較例No	A成分 (重量部)	B成分 (重量部)	C成分 (重量部)	重合開始剤 (重量部)	クロメン化合物 (重量部)
1	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
2	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
3	TMPT 20	TMSiMA 0.1	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/32.5/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
4	TMPT 20	TMSiMA 40	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 10/3/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
5	TMPT 20	DMSiMA 0.1	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/32.5/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
6	TMPT 20	DMSiMA 40	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 10/3/10/10/6/1	ND 1	クロメン1 0.03
7	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン2 0.03
8	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン2 0.05
9	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン3 0.03
10	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン3 0.05
11	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン4 0.03
12	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン4 0.05
13	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン5 0.03
14	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン5 0.03
15	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン6 0.03
16	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン6 0.03
17	TMPT 20	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 25/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン7 0.03
18	—	—	BPE/4G/MePEGMA(475)/GMA/ α MS/MSD 45/28/10/10/6/1	ND 1	クロメン7 0.03

結果を表4に示した。

表 4

比較例No	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)	密着性	耐擦傷性	離型性
1	610	0.75	1.2	72	×	D	○
2	610	0.3	6	72	○	B	○
3	610	0.75	1.2	72	×	D	○
4	610	0.7	1.3	71	○	B	×
5	610	0.75	1.2	72	×	D	○
6	610	0.7	1.3	71	○	B	×
7	580	0.78	1.6	65	×	D	○
8	584	0.3	6	68	○	B	○
9	600	0.7	1.8	70	×	D	○
10	600	0.35	6.5	70	○	B	○
11	588	0.7	3	60	×	D	○
12	588	0.5	8	60	○	B	○
13	474	0.8	1.3	70	×	D	○
14	474	0.7	4	70	○	B	○
15	576	0.7	1.8	65	×	D	○
16	576	0.3	5	65	○	B	○
17	570	0.9	1	74	×	D	○
18	570	0.4	5	70	○	B	○

以上説明したように、多官能重合性単量体、シリルモノマーを含まない重合性
5 単量体からなる基材では、フォトクロミック特性の退色速度が遅く、ハードコー
トの密着性も低い。また、シリルモノマーを多く含む系では、離型時の操作性が
悪く、生産性が低い。このようにフォトクロ特性、ハードコート
の密着性および離型時の操作性を満足するためには、多官能重合性単量体、シリルモノマーを
ある適正な添加量範囲でその他ラジカル重合性単量体と組合せた本発明の硬化性組

成物とすることにより達成されることがわかる。

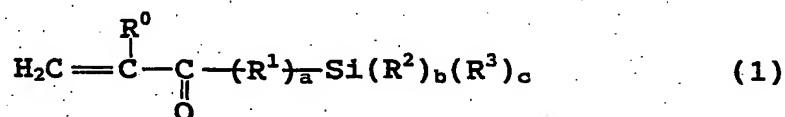
本発明のフォトクロミック性硬化体である実施例 1～20 は、比較例 1～18 に比べて、フォトクロミック特性の発色濃度、退色速度、ハードコートとの密着性および離型時の操作性の点でそのバランスが優れている。

- 5 本発明の硬化性組成物を用いることにより、発色濃度が高く、退色速度が速いといったフォトクロミック特性に極めて優れ、しかもハードコートの密着性にも優れ、かつ離型時の操作性にも優れる本発明のフォトクロミック性硬化体を得ることができる。

- 10 本発明のフォトクロミック性硬化体は、上記のような優れた特徴を有するため、例えばフォトクロミックレンズ材料等の光学材料として極めて有用である。

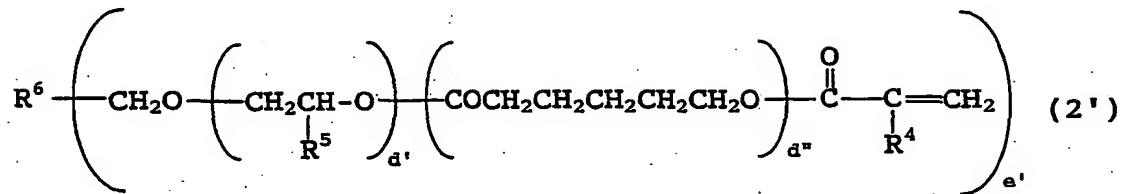
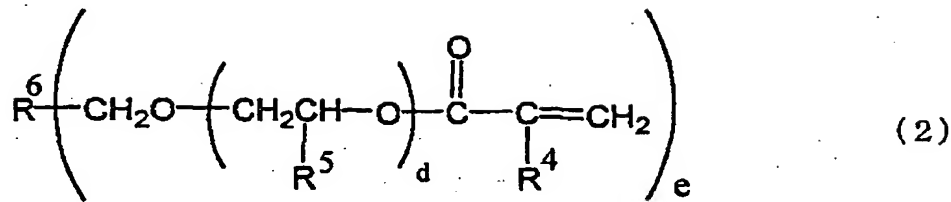
請求の範囲

1. (A) 分子内に少なくとも3個の重合性基を有する多官能性ラジカル重合性単量体、
- 5 (B) シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成しうる基を有するラジカル重合性単量体、
- (C) 上記(A)成分および(B)成分と異なる他のラジカル重合性単量体、並びに
- (D) フォトクロミック化合物
- 10 を含有してなり、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分は、これらの(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計を基準にして、それぞれ、1～50重量%、0.5～20重量%および30～98.5重量%で含有されそして上記(D)成分は上記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計100重量部当たり0.0001～10重量部で含有される、ことを特徴とする硬化性組成物。
- 15
2. 上記ラジカル重合性単量体(B)が下記式(1)



- 20 ここで、 R^0 は水素原子またはメチル基であり、 R^1 は炭素数1～20のアルキレン基であり、 R^2 はアルキル基またはアルコキシ基であり、 R^3 はアルコキシ基であり、 a は1であり、 b は0～2の整数であり、 c は1～3の整数である、ただし $b+c=3$ であるものとする。
- で表されるシリル基含有単官能性(メタ)アクリレートである請求項1に記載の
- 25 硬化性組成物。

3. 上記多官能性ラジカル重合性単量体(A)が下記式(2)または(2')



5

ここで、 R^4 および R^5 は、互に独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R^6 は3～6価の有機基であり、 d 、 d' および d'' はそれぞれ独立に0～3の整数でありそして e および e' はそれぞれ独立に3～6の整数である、

10 で表される多官能性ラジカル重合性単量体である請求項1に記載の硬化性組成物。

4. 上記多官能性ラジカル重合性単量体(A)が単独重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上を示すものである、請求項1または3に記載の硬化性組成物。

15

5. 上記他のラジカル重合性単量体(C)が

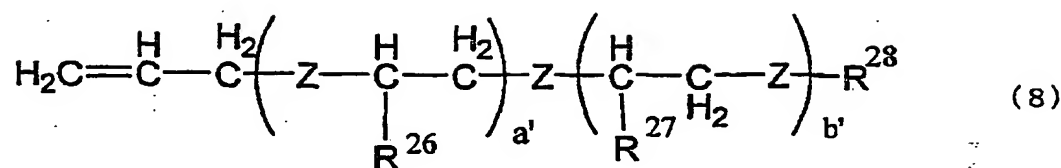
(i) 単独重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である二官能性重合性単量体、

(ii) 分子中に少なくとも1個のラジカル重合性基と少なくとも1個のエポキシ

20 基を有する重合性単量体、

(iii) 単独重合体のLスケールロックウェル硬度が40以下である重合性単量体、

(iv) 下記式(8)



- ここで、 R^{26} および R^{27} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であり、 R^{28} はアルキル基、アシル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基またはスチリル基であり、 Z は酸素原子または硫黄原子であり、 a' および b' はそれぞれ独立に0～20の整数である、ただし $a' + b' = 3 \sim 20$ であるものとする。

で表されるアリル（チオ）エーテルである重合性単量体および

(v) 上記 (i) ～ (iv) 成分と異なる他の重合性単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の硬化性組成物。

10

6. 上記他のラジカル重合性単量体 (C) が上記 (i) 成分、(ii) 成分および (iii) 成分の組合せあるいはその組合せとさらに上記 (v) 成分の組合せである請求項5に記載の硬化性組成物。

- 15 7. 上記他のラジカル重合性単量体 (C) が上記 (i) 成分、(ii) 成分および (iv) 成分の組合せあるいはその組合せとさらに上記 (v) 成分の組合せである請求項5に記載の硬化性組成物。

20 8. 請求項1～7のいずれかの硬化性組成物の硬化物であるフォトリソミック性硬化体。

9. 請求項1～7のいずれかの硬化性組成物の、フォトリソミック性硬化体の製造のための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F246/00, C08F220/26, C08F236/22, C08F2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F2/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-338869 A (Tokuyama Corporation), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims; Par. Nos. [0001], [0008], [0026], [0031], [0089] (Family: none)	1-9
Y	JP 61-75301 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 April, 1986 (17.04.86), Claims; page 4, lower right column, line 10 (Family: none)	1-9
Y	JP 53-7790 A (Toho Rayon Co., Ltd.), 24 January, 1978 (24.01.78), Claims; page 1, lower right column, line 5; page 2, upper left column, line 13; page 2, upper right column, line 4; page 2, lower left column, line 8 (Family: none)	1-9
A	JP 10-101752 A (Tokuyama Corporation), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"I" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2001 (26.10.01)Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/37575 A1 (Tokuyama Corporation), 28 November, 1996 (28.11.96), Claims & EP 773273 A1 & JP 8-311441 A	1-9
A	EP 331217 A1 (AKZO N.V.), 06 September, 1989 (06.09.89), Claims & AU 2898189 A1 & JP 1-259013 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F246/00, C08F220/26, C08F236/22, C08F2/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F2/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-338869 A (株式会社トクヤマ) 22. 12月. 1998 (22. 12. 98) 特許請求の範囲、【0001】、 【0008】、【0026】、【0031】、【0089】 (ファミ リリーなし)	1-9
Y	JP 61-75301 A (旭硝子株式会社) 17. 4月. 198 6 (17. 04. 86) 特許請求の範囲、第4頁右下欄第10行目 (ファミリリーなし)	1-9
Y	JP 53-7790 A (東邦ベスロン株式会社) 24. 1月. 1	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹



4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	978 (24. 01. 78) 特許請求の範囲、第1頁右下欄第5行目、第2頁左上欄第13行目、第2頁右上欄第4行目、第2頁左下欄第8行目 (ファミリーなし)	
A	JP 10-101752 A (株式会社トクヤマ) 21. 4月. 1998 (21. 04. 98) 特許請求の範囲、【0025】 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 96/37575 A1 (株式会社トクヤマ) 28. 11月. 1996 (28. 11. 96) 特許請求の範囲 & EP 773273 A1 & JP 8-311441 A	1-9
A	EP 331217 A1 (AKZON. V.) 6. 9月. 1989 (06. 09. 89) 特許請求の範囲 & AU 2898189 A1 & JP 1-259013 A	1-9